

SUR LES
APPAREILS DE DÉTECTION CHIMIQUE
DES GAZ DE COMBAT

Travail du Laboratoire de Médecine Légale
Professeur MOSINGER

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Médecine Générale
et Coloniale et de Pharmacie de Marseille

Le 17 Juin 1940

PAR

Serge MOUTON

Né le 6 Décembre 1912, à Mallemort (B. -du-R.)

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN MEDECINE

Examineurs de la Thèse	{	MM. les Professeurs :	
		M. MOSINGER,	<i>Président</i>
		F. MERCIER	} <i>Assesseurs</i>
		J. COTTE	
		R. POINSO	

MARSEILLE

IMPRIMERIE DE LA SOCIÉTÉ DU « PETIT MARSEILLAIS »
19, Cours du Vieux-Port, 19

1940

**SUR LES APPAREILS DE DÉTECTION CHIMIQUE
DES GAZ DE COMBAT**

SUR LES
APPAREILS DE DÉTECTION CHIMIQUE
DES GAZ DE COMBAT

Travail du Laboratoire de Médecine Légale
Professeur MOSINGER

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Médecine Générale
et Coloniale et de Pharmacie de Marseille

Le 17 Juin 1940

PAR

Serge MOUTON

Né le 6 Décembre 1912, à Mallemort (B.-du-R.)

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN MEDECINE

Examineurs de la Thèse	{	MM. les Professeurs :	
		M. MOSINGER, <i>Président</i>	
		F. MERCIER	} <i>Assesseurs</i>
		J. COTTE	
		R. POINSO	

MARSEILLE

IMPRIMERIE DE LA SOCIÉTÉ DU « PETIT MARSEILLAIS »
19, Cours du Vieux-Port, 19

1940

PERSONNEL DE LA FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE GÉNÉRALE ET COLONIALE ET DE PHARMACIE DE MARSEILLE

Doyen : Lucien CORNIL

Assesseur : A. CHEVALLIER

Doyen honoraire : L. IMBERT

Professeurs honoraires : MOITESSIER, CASSOUTE

Chargés de Cours honoraires : TIAN, BRUN

Secrétaire : J. COMTE

Bibliothécaire : M^{lle} GEORGE

Professeurs

Anatomie	MM. CORSY
Anatomie pathologique et Pathologie expérimentale	CORNIL
Bactériologie	ROUSLACROIX
Chimie analytique et hydrologie	RIMATTEI
Chimie médicale	ROCHE
Clinique chirurgicale	FIOLLE
Clinique chirurgicale	BOURDE
Clinique exotique	HECKENROTH
Clinique des maladies nerveuses	ROGER
Clinique médicale	AUDIBERT
Clinique médicale	OLMER
Clinique médicale	MATTEI
Clinique médicale infantile	GIRAUD
Clinique obstétricale	VAYSSIÈRE
Clinique ophtalmologique	AUBARET
Clinique Oto-Rhino-Laryngologique	BREMOND
Clinique urologique	CHAUVIN
Histoire naturelle	GABRIEL
Histologie	ROMIEU
Hygiène générale et coloniale	VIOLE
Médecine légale	MOSINGER
Parasitologie	JOYEUX
Pathologie interne	MONGES
Pharmacodynamie et Matière médicale	F. MERCIER
Pharmacie	VIGNOLI
Physiologie	COTTE
Physique	CHEVALLIER
Thérapeutique	GAUJOUX
Stomatologie (Professeur sans chaire)	BELTRAMI
Physiologie (Professeur sans chaire)	MALMEJAC

Chargé de Cours

Clinique dermatologique	M. VIGNE
-------------------------------	----------

Agrégés en exercice

MM. J. PIERI, JAYLE, MOIROUD, CARCASSONNE, BERTHIER, POINSO
DUBOULOZ, SAUTET, BALANSARD, BRAHIC, FIGARELLA, SALMON, PAILLAS
ARNOUX, DELPHAUT, IMBERT, AUDIER, CHOSSON, DOR, RECORDIER

Agrégé libre

M. QUINTARET

Chargé des fonctions d'agrégé

Chimie médicale	M. DERRIEN
-----------------------	------------

Chargés de Cours complémentaires

Anatomie descriptive et topographique	MM. SALMON
Chimie minérale	ARNOUX
Médecine du travail	PERIOT
Médecine opératoire	DOR
Microbiologie	QUINTARET
Obstétrique	CHOSSON
Pharmacodynamie aux Pharmaciens	DELPHAUT
Psychiatrie	ALLIEZ
Toxicologie	GUILLLOT

A MON PERE ET A MA MERE

In memoriam.

A MA TANTE ET A MON ONCLE

LE DOCTEUR MEIZONNET

Ils m'ont élevé.

A la fin de mes études, mes pensées reconnaissantes vont au praticien de longtemps, à qui je dois de vivre et d'aimer la médecine.

Je les assure de mon amour filial.

A MA FEMME

Précieuse amie de toujours.

A MON FILS

Qu'il ne grandisse pas trop vite.

A MES FRERES, A MA SŒUR

Mon immense affection.

A MES BEAUX-PARENTS ET LEUR GRANDE FAMILLE

Si compréhensifs.

MEIS ET AMICIS

A MON JURY DE THESE

MONSIEUR LE PROFESSEUR M. MOSINGER

MONSIEUR LE PROFESSEUR F. MERCIER

MONSIEUR LE PROFESSEUR J. COTTE

MONSIEUR LE PROFESSEUR R. POINSO

A TOUS LES MAITRES DE LA FACULTE

Notre respectueuse reconnaissance.

A MONSIEUR LE COLONEL LE FERS

Médecin-Chef de la Place et du Secteur Hospitalier de Marseille

A MONSIEUR LE LIEUTENANT-COLONEL DE LUNA

Médecin-Chef de l'Hôpital Saint-Augustin

A MONSIEUR LE LIEUTENANT-COLONEL DUMOULIN

Médecin-Chef de l'Hôpital Michel-Lévy

Ma déferente gratitude.

A MES CAMARADES DU SERVICE DE SANTE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Les problèmes posés par les substances agressives, outre leur intérêt biologique évident, sont essentiellement des problèmes d'urgence.

Dans cet ordre d'idées, il est évident que la détection doit exploiter les méthodes les plus sensibles et les plus rapides tout en recherchant la plus grande spécificité possible.

Pour certains corps agressifs, les procédés physiologiques donnent à cet égard toute satisfaction, bien que le flairage, si peu dangereux qu'il soit pour les corps nocifs connus, ne constitue pas une méthode idéale.

Mais à l'heure actuelle, la détection de la lewisite, par exemple, se fait avec une facilité dérisoire, au moyen de l'odorat. Il paraît donc inutile, dans l'état présent de nos connaissances, d'encombrer les appareils de détection par les réactifs de la lewisite, tout en précisant les causes d'erreur que ce corps peut occasionner en réagissant avec les réactifs des autres substances agressives.

En ce qui concerne les appareils de détection, l'on doit penser que des appareils d'ordre physico-chimique présenteraient seuls une sensibilité et une rapidité réactionnelle comparables à celles de la muqueuse olfactive pour certaines substances de combat.

Mais le nombre croissant des corps agressifs nécessite, dans le domaine physico-chimique, un travail de précision considérable.

Par contre, de nombreuses réactions chimiques se prêtent avec une grande facilité à une étude et à une application commodes sur le terrain aussi bien qu'au laboratoire.

Il convient, par conséquent, pour le moment, tout en poursuivant activement les recherches d'ordre physique, de faire rendre le maximum aux réactions chimiques utilisables sur le terrain.

Les appareils de détection réalisés au Laboratoire de Médecine Légale de Marseille, par le Professeur Mosinger et ses collaborateurs, font l'objet du présent travail.

Ils furent décrits antérieurement dans la thèse de Gambini, mais ont été modifiés depuis, à la suite des recherches poursuivies au Laboratoire de Médecine Légale.

Nous tenons à remercier M. le Professeur Mosinger d'avoir bien voulu nous associer à cette mise au point.

CHAPITRE PREMIER

GENERALITES SUR LES APPAREILS DE DETECTION CHIMIQUE DES GAZ DE COMBAT

1° CLASSIFICATION

Les appareils de détection chimique des gaz de combat peuvent être classés, avec le Professeur Mosinger, selon deux points de vue et l'on distinguera ainsi une classification tactique et une classification basée sur le nombre des corps agressifs détectés (valence de l'appareil).

a) **Classification tactique.**

A ce sujet, il semble logique de distinguer des appareils d'alarme, les appareils de contrôle et l'appareillage de laboratoire étudiant essentiellement les prélèvements.

La définition rigoureuse des trois types d'appareils rencontre certaines difficultés, mais nous ne saurions entrer dans une telle discussion.

Personnellement, nous pensons, avec M. Mosinger, qu'au point de vue pratique, l'on appellera appareils d'alarme ceux qui peuvent être utilisés par les sujets non chimistes et en particulier par les détecteurs-flaireurs. Il nous paraît en effet nécessaire d'associer le flairage à la détection chimique d'alarme, ces deux procédés devant se compléter.

L'on appellera appareils de contrôle ou de contrôle d'alarme ceux qui permettent, par un nombre voulu de réactions chimiques,

la détection de la plupart ou de tous les corps agressifs connus (et utilisables) sur le terrain.

Il est évident que cette détection doit se faire en rapports étroits avec la détection d'alarme par les détecteurs-flaieurs et qu'elle mérite tous les efforts. Elle doit suppléer dans toute la mesure possible au laboratoire, dont l'entrée en jeu est forcément plus ou moins tardive. En particulier, elle doit permettre l'analyse commode, sur le terrain, des prélèvements liquides ou solides et la mise en évidence des arsines.

L'appareil de contrôle de M. Mosinger tente de remplir ces conditions.

Ces appareils offrent l'avantage sur le laboratoire volant, de la possibilité d'une fabrication en série.

Les appareils de laboratoire peuvent naturellement présenter la complexité et l'encombrement nécessaires, tout en recherchant la rapidité de l'analyse. Nous indiquerons plus loin les principes de l'installation du Laboratoire de Médecine Légale de Marseille.

b) **Classification suivant la valence.**

A ce point de vue, les appareils de détection peuvent être divisés en trois groupes : les appareils univalents, les appareils plurivalents, les appareils polyvalents :

a) *Appareils univalents.* — Ceux-ci servent à la détection d'un corps toxique défini.

1) Il était logique, tout d'abord, de vouloir détecter, à part, l'ypérite, corps contagieux par excellence.

Trois modèles d'appareils ont été réalisés dans ce but.

α) L'appareil Urbain-Roby, constitué d'un soufflet à main permettant d'insuffler l'atmosphère souillée dans un flacon barboteur contenant le réactif iodo-cuivreux ;

β) L'appareil de Grignard et Rivat utilisant la même réaction et pourvu d'un entonnoir métallique permettant l'aspiration des vapeurs d'ypérite sur le terrain.

γ) L'appareil Draeger-Schroeter étudiant la réduction de $MnO^4 K$.

2) La détection de CO a donné lieu, également, à la mise au point de détecteurs chimiques, tel que l'appareil de Lévy et Pecoul

et celui des Houillères de France (appareils à $\text{P}^{\circ}\text{O}^{\circ}$), le détecteur L. D. des services de l'artillerie (étude de la réduction du chlorure de Palladium, Labat et Desgrez).

ε) *Appareils plurivalents.* — Ceux-ci permettent de détecter certains gaz de combat à l'exclusion d'autres. En particulier, les appareils plurivalents ne permettent pas la détection immédiate des arsines.

Tels le détecteur Kohn-Abrest et le détecteur Kling qui constituent à la fois des appareils de détection et des appareils à prélèvement.

Le détecteur multiple à poire, de Bruère, permet l'étude des réactions à papiers réactifs.

c) *Appareils polyvalents.* — Théoriquement, de tels appareils sont parfaitement réalisables. Toutefois, il n'existe pas encore, à l'heure actuelle, de réaction de détection commode des arsines aromatiques, tandis que la réaction à l'hydrogène sulfuré en milieu acétonique et celle au nitrate mercurieux rendent possible la détection des arsines aliphatiques dont la lewisite.

La nécessité d'éviter les interactions entre les différentes solutions réactives, constitue l'une des grandes difficultés de la mise au point de ces appareils.

L'auto-analyseur de Bruère réalise en majeure partie, les desiderata de l'appareil polyvalent.

Le modèle 2 B de notre laboratoire est un appareil polyvalent.

2° QUALITES REQUISES DES APPAREILS A DETECTION D'ALARME ET DE CONTROLE D'ALARME

Comme tout appareil d'analyse, les appareils à détection doivent remplir un certain nombre de conditions adaptées à leur emploi. Les qualités requises sont les suivantes :

1° La robustesse, car ces appareils sont susceptibles de subir des chocs répétés au moment de leur transport ;

2° La simplicité et la maniabilité, et il faut toujours se rappeler que les appareils d'alarme doivent pouvoir être utilisés par des « détecteurs », sans connaissances chimiques ;

3° La facilité de la construction en série avec du matériel aussi peu spécial que possible ;

4° La facilité du remontage et de la révision, après emploi, par pièces détachées ;

5° L'absence d'encombrement ;

6° La résistance aux variations extérieures banales (bonne conservation) ;

7° L'autonomie de fonctionnement, toutes les pièces nécessaires devant prendre place dans le même instrument ;

8° En ce qui concerne la sensibilité, la rapidité réactionnelle et la fidélité de l'appareil, ces qualités dépendent des réactions utilisées pour la détection des différents corps agressifs ;

9° La plurivalence ou la polyvalence sont des qualités essentielles à rechercher.

10° Il nous semble essentiel, également, pour la rapidité des analyses, que le plus grand nombre de réactions possibles puissent être obtenus simultanément et que les flacons réactifs aient une taille suffisante. Il faut, en effet, se rappeler que le détecteur opérant sur le terrain, est muni de gants encombrants rendant les manipulations difficiles.

CHAPITRE II

APPAREILS DE DETECTION DU LABORATOIRE DE MEDECINE LEGALE

Nous décrirons successivement les deux types d'appareils réalisés par M. Mosinger, au Laboratoire de Médecine Légale, avec ses collaborateurs, ainsi que les principes de l'installation fixe du Laboratoire.

1° APPAREILS D'ALARME

Ces appareils sont destinés aux détecteurs-flaieurs (pharmaciens ou non). De tels appareils doivent comporter un minimum de réactions et doivent être constamment prêts à l'usage.

Deux modèles ont été successivement réalisés.

Modèle N° 1 A.

Les principes ayant présidé à la réalisation de cet appareil sont les suivants :

1) Le support est représenté par un coffret solide en bois, de petite taille, mesurant 11 cm. de haut, sur 14 cm. de long et 7 cm. 5 de large, et offrant par conséquent, un minimum d'encombrement et de poids ;

2) L'appareillage réactif comporte deux parties distinctes :

a) Un appareillage interne constamment prêt à l'usage et comportant des papiers-réactifs et une solution réactive préparés d'avance et une cartouche à prélèvement. Cet appareillage interne est solidement fixé sur un double fond et peut être sorti, en totalité, du coffret ;

b) Des tubes réactifs extérieurs pour les réactions extemporanées pouvant être étudiées à l'air libre.

3) Le passage de l'atmosphère viciée est obtenu par insufflation, au moyen d'une poire en caoutchouc souple ;

4) Le passage de la solution réactive du barboteur dans la cartouche est empêché par la conformation spéciale du tube de verre efférent ;

5) La réaspiration du liquide est empêchée par une valve à fente, placée sur le tube afférent au premier barboteur ;

6) Toutes les pièces de l'appareil peuvent être démontées isolément et peuvent être remplacées dans un minimum de temps ;

7) Sur la glissière et le haut de l'appareil, les résultats des réactions et les diagnostics des gaz correspondants ont été inscrits afin d'empêcher toute hésitation, au moment de l'emploi.

Description de l'appareil. — L'appareil se compose d'une boîte à glissière qui sert de support à des tubes réactifs extérieurs et qui comporte un appareillage interne solidement fixé sur un double fond et dont tous les constituants peuvent être démontés rapidement et isolément.

1° Appareillage extérieur

Celui-ci sera utilisé pour les réactions de détection qui exigent des manipulations extemporanées.

Chaque réaction nécessite deux tubes de verre, l'un en verre coloré, l'autre en verre ordinaire, le premier renfermant un réactif en solution, tandis que le second contient, fixée sur le bouchon, une bandelette de papier réactif destinée à être humectée, au moment de l'emploi, d'une goutte de réactif liquide.

Ces tubes extérieurs peuvent servir à la détection de l'acide cyanhydrique, de la chloropicrine, de l'oxyde de carbone, de l'ypérite.

a) L'appareil est monté tout d'abord pour la détection de l'acide cyanhydrique par la méthode de Schœnbein.

1) Le tube en verre ordinaire contient un papier réactif trempé dans une solution de cuivre à 1 % et ensuite séché ;

2) Le tube en verre coloré contient de la teinture de résine de gaïac (à contrôler de temps à autre).

Au moment de l'emploi, humecter le papier réactif d'une goutte de teinture de gaïac.

En présence de CNH , il se produit un bleuissement **rapide**.

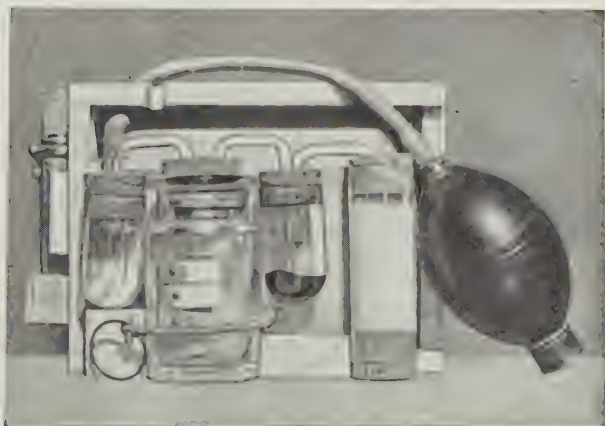
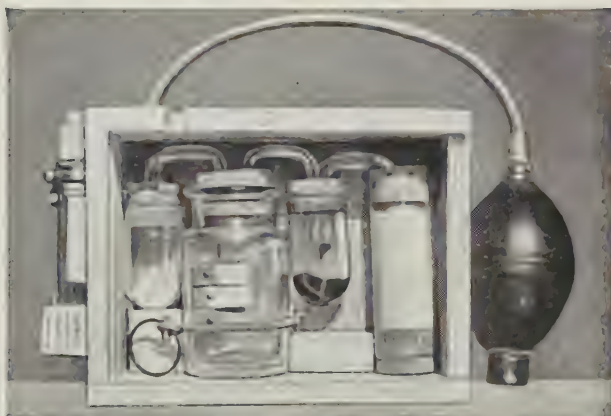
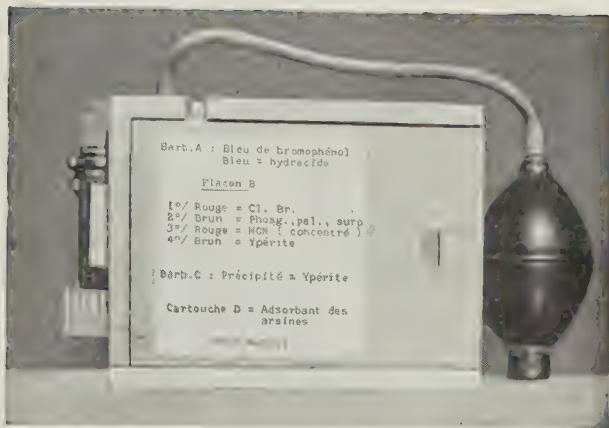


FIGURE 1. -- MODÈLE N° 1 A

(Photos Devars)

Remarque : Il s'agit d'une réaction d'oxydation non spécifique. Seule, une réaction **instantanée** doit être considérée comme caractéristique de l'acide cyanhydrique. Une réaction obtenue en plus d'une minute est nulle.

b) Une seconde paire de tubes extérieurs peut servir utilement aussi, à la détection de la *chloropicrine* par le procédé de la diméthylaniline.

1) Placer dans le tube non coloré une bandelette de papier filtre ;

2) Porter dans le tube coloré une solution benzénique à 10 % de diméthylaniline.

Au moment de l'emploi, humecter le papier filtre d'une goutte de réactif.

Il se produira, en présence de chloropicrine, un virage du jaune au brun.

Remarque : Le chlore, la palite et la surpalite peuvent donner une auréole bleu-verdâtre.

c) On pourra également se servir des tubes extérieurs pour la détection de CO au moyen du papier au chlorure de palladium.

Dans ce cas, le tube coloré contiendra une solution aqueuse à 0,2 % de chlorure de palladium, tandis que le tube en verre ordinaire renferme, comme pour les réactions précédentes une bandelette de papier filtre.

Humecter, au moment de l'emploi, le papier d'une goutte de la solution de chlorure de palladium.

En présence de CO, il se produira un virage du blanc au gris.

Remarque : Cette réaction n'est pas spécifique : elle peut être obtenue avec H^2S et d'autres réducteurs.

d) Une quatrième paire de tubes peut servir à la détection de l'ypérite par le papier au iodoplatinate ou au chlorure d'or (réactions de réduction non spécifiques).

2° Appareillage interne

L'appareillage interne comporte un barboteur A, un flacon B, un barboteur C et une cartouche D. Il est maintenu en place sur un double fond par l'intermédiaire de deux taquets et un ressort fixé à deux pitons.

Cet appareillage sera parcouru par l'atmosphère toxique grâce à une poire d'insufflation aussi volumineuse que possible.

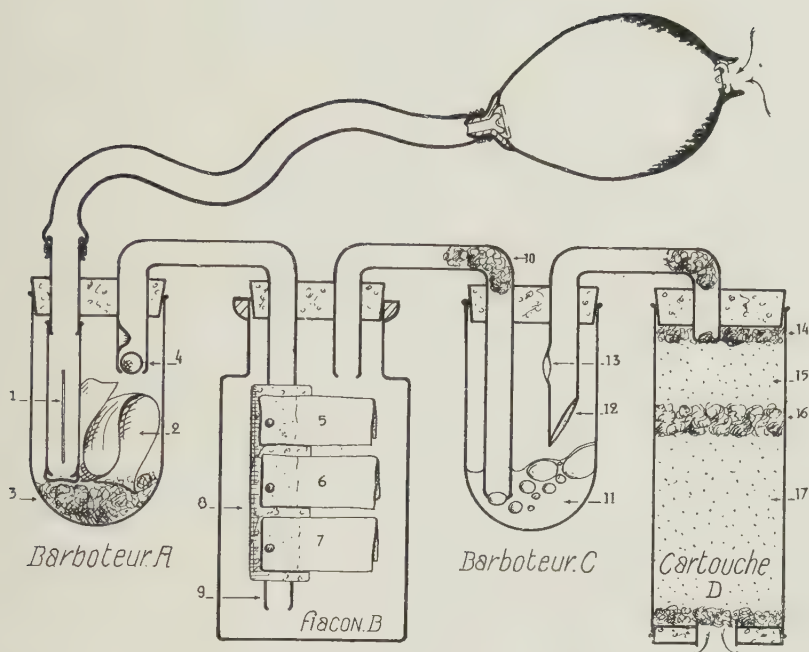


FIGURE 2. — MODÈLE N° 1 A

Barboteur A

- 1) valve en caoutchouc à fente
- 2) papier au bromophénol
- 3) coton humecté de la solution au bromophénol
- 4) bille de verre faisant valve

Flacon B

- 5) papier à la fluorescéine bromurée
- 6) papier de Harisson
- 7) papier de Grignard
- 8) bouchon de liège porte-papier
- 9) tube de verre afférent

Flacon C

- 10) coton ioduré
- 11) réactif à l'iodure cuivreux ou réactif au chlorure d'or
- 12) section en biseau du tube efférent
- 13) œillet

Cartouche D

- cartouche à prélèvement.
- 15) silice
- 17) sulfate de soude anhydre

Remarque : La cartouche à sulfate de soude doit être remplacée par la cartouche à papier-filtre pour arsines que nous avons adoptée pour l'appareil de contrôle d'alarme.

(Dessin Dujardin-Weber)

La réaspiration de l'atmosphère insufflée est rendue pratiquement nulle par la présence d'une perle de verre dans l'une des tubulures de l'appareil interne, et par une valve en caoutchouc placée à l'extrémité du tube afférent au barboteur A.

Afin d'éviter l'ascension des liquides dans les tubes efférents *des barboteurs*, l'extrémité de ces tubes doit être taillée en biseau, la tranche de section étant laissée à vif. De plus, ces tubes doivent être munis d'un œillet, à 1 cm. environ de l'extrémité du tube.

1) Tube A.

Actuellement, celui-ci est réservé à la mise en évidence des hydracides dus à l'hydrolyse, notamment de l'ypérite, du phosgène, de la lewisite, au moyen du bleu de bromophénol, qui en présence d'hydracides, vire du bleu au jaune dès que le pH atteint 2,8.

Préparation du bleu de bromophénol.

1) Solution mère à 4 0/00.

Bleu de bromophénol	0,10
Soude N/20	3 cc
Eau distillée q. s. p.	25 cc

Dissoudre le bleu dans la soude à N/20 et compléter avec l'eau distillée.

Conserver à l'abri de la lumière et dans les flacons en verre paraffinés.

2) Le réactif est une dilution au 1/10 de la solution mère.

Il est utile de placer au fond du barboteur une bourre de coton hydrophile imbibée de peu de solution au bromophénol. En effet, l'évaporation de l'eau maintiendra dans l'appareil un certain état hygrométrique sensibilisant les papiers réactifs du flacon B.

Sur le tampon de coton hydrophile, placer une bandelette pliée de papier filtre également imprégnée de la solution au bleu.

2) Flacon B (à papiers réactifs).

Ce flacon à large ouverture est destiné à porter, fixés horizontalement sur un bouchon de liège, une série de papiers réactifs qui réagissent déjà à l'état sec, mais se montrent beaucoup plus sensibles en milieu humide. Ce flacon est par conséquent, comme le restant de l'appareillage intérieur, constamment prêt à l'usage.

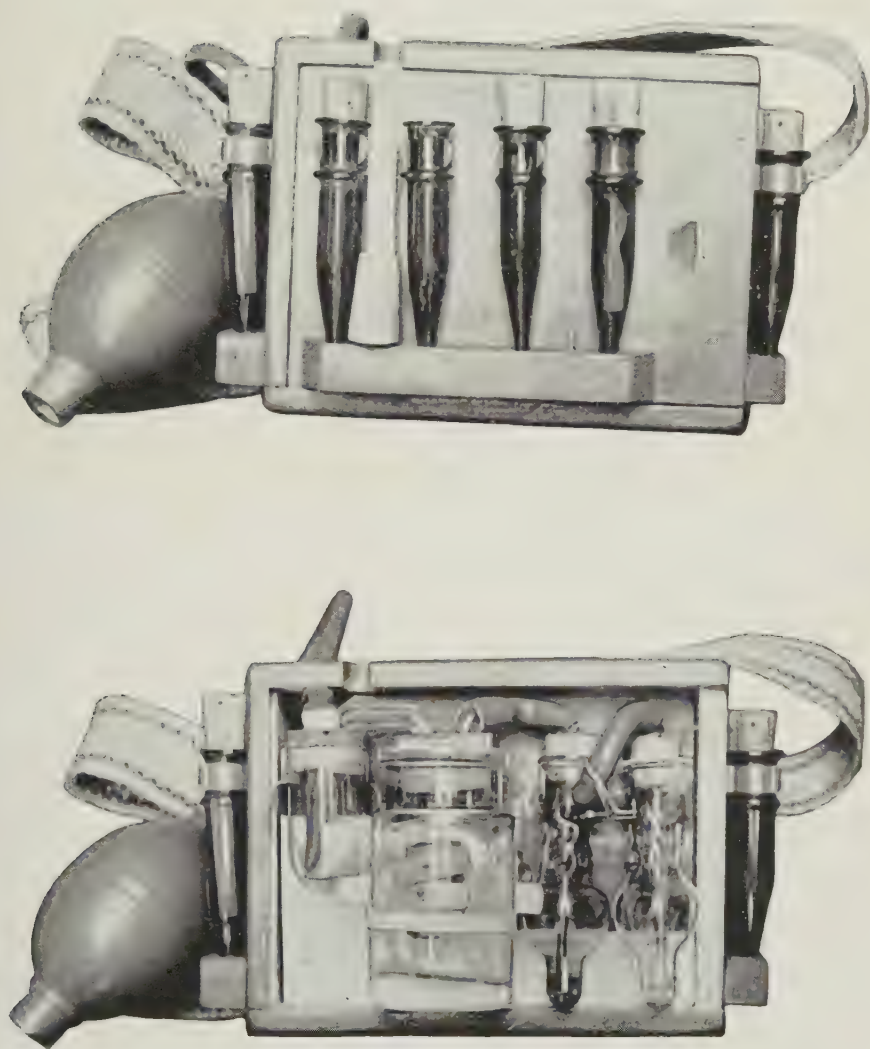


FIGURE 3. — MODÈLE N° 1 B

Les papiers à placer dans le flacon sont à choisir parmi ceux constamment prêts à l'usage (voir plus haut). Tels sont, entre autres :

1° Le papier à la fluorescéine bromurée qui vire du jaune-vert au rouge, sous l'influence du Cl et du Br par formation d'éosine.

Réactif :

Fluorescéine	0 gr. 20
Bromure de potassium	30 grs
Carbonate de potassium	2 grs
Potasse caustique à 10 %	2 cc
Glycérine	10 grs
Eau q. s. p.	100 cc

Tremper les bandelettes de papier filtre dans la solution, égoutter et laisser

Remarque : Cette réaction est sensible à 1/100.000 (en volume).

2° Le papier réactif de Harisson qui vire du blanc ou du blanc-jaunâtre au jaune, à l'orangé ou au brun, sous l'influence du phosgène, de la palite et de la surpalite.

Réactif :

Paradiméthylaminobenzaldéhyde	1 gr.
Diphénylamine	1 gr.
Alcool à 95°	20 cc

Tremper les bandelettes de papier filtre dans le réactif, laisser égoutter et sécher.

Remarque : 1° Le Cl et H Cl donnent une teinte jaune-grisâtre, tandis que la chloropicrine à haute concentration peut donner une teinte brune fugace.

Remarque : 2° Cette réaction est sensible à : 1.000.000 (en volume).

3° Le papier picrosodique de Grignard qui vire du jaune au rouge (formation d'isopurpurate de Na), sous l'influence de l'acide cyanhydrique.

Réactif :

- 1) Tremper les papiers dans une solution d'acide picrique à 1 % et sécher.
- 2) Les tremper ensuite dans une solution de carbonate de sodium à 10 % et sécher.
- 3) Conserver en flacon bouché.

Remarque : La réaction est lente, sa rapidité étant proportionnelle à la concentration en acide.

Barboteur C.

Celui-ci est destiné à l'étude d'une réaction en solution. On peut utiliser le réactif à l'iodure cuivreux de Grignard, Rivat et Scat-

chard qui présente un louche ou un précipité sous l'influence de l'ypérite et est décoloré par la lewisite, ou bien le réactif au chlorure d'or à 1 0/00 qui apparaît deux fois plus sensible que le réactif à l'iodure cuivreux et bien plus spécifique (voir détection chimique).

Il est utile de placer, dans la tubulure afférente au Barboteur C, une bourre de coton ioduré destiné à absorber le Cl pouvant gêner la réaction de Grignard, Rivat et Scatchard.

Réaction de Grignard, Rivat et Scatchard (iodure cuivreux colloïdal).

A) Le Réactif :

Na I	20 grs
Sol. $\text{SO}^4 \text{ Cu}$ à 7,5 %	40 gouttes
Sol. gomme arabique à 35 %	2 cc
Eau distillée q. s. p.	200 cc

- Ajouter le $\text{SO}^4 \text{ Cu}$ à une solution assez concentrée de NaI ;
- Ajouter la gomme ;
- Compléter à 200 cc en agitant ;
- S'il se produit un louche au bout de quelques minutes, filtrer ;
- Conserver en flacons jaunes (bonne conservation), la solution conserve sa teinte ambrée.

B) Réaction : louche ou pp. jaunâtres de sulfure de diiodéthyle.

C) Sensibilité : 0 mgr. 35 pour 2 cc (0 gr. 05 par m^3 d'air).

D) Spécificité : a) les oxydants peuvent gêner notamment Cl, Br, O (libération d'iode). On peut les éliminer par du coton ioduré sec placé dans la tubulure précédant le barboteur ; b) la lewisite décolore le réactif.

Cartouche D.

Celle-ci contient un adsorbant des arsines (cartouche à silice et sulfate de soude, ou mieux, papier filtre pour arsines).

Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de papier réactif ni de solution pratiques pour la détection rapide de toutes les arsines, notamment des arsines aromatiques par de petits appareils. Celles-ci ne peuvent être mises en évidence de façon certaine que par des appareillages spéciaux, d'ailleurs utilisables sur le terrain et qui existent dans le modèle n° 2.

En pratique, la totalité de l'appareil, lorsqu'il aura servi, est à adresser au laboratoire d'une part, pour la vérification des constats d'autre part, pour le remontage de l'appareil et l'analyse de la cartouche D. L'appareil de contrôle contient par ailleurs le nécessaire pour la recherche de AsH^3 après dislocation de la molécule des arsines.

Mode d'Emploi. — 1° La poire d'insufflation convenablement talquée, lorsqu'elle est de petite taille, peut se placer à l'intérieur de l'appareil grâce à une rainure du plafond dans laquelle on fera passer le tube de caoutchouc reliant la poire au barboteur A.

En pratique, le pharmacien détecteur arrivant sur le champ de ses investigations, tiendra l'appareil prêt à l'usage.

2° Porter une goutte de teinture de gaïac sur le papier au sulfate de cuivre et fixer le bouchon porte-papier sur le tube correspondant. Seul le *bleuissement instantané* est caractéristique de l'acide cyanhydrique.

Remarque 1). — Opérer de même pour la réaction à la diméthylaniline, lorsque l'appareil comporte deux paires de tubes extérieurs.

Un virage du *jaune au brun* du papier à la diméthylaniline indiquera la présence de *chloropicrine*.

Remarque 2). — Si l'appareil est pourvu d'une troisième paire de tubes extérieurs, on opérera de même pour la réaction au chlorure de palladium.

Un virage au *gris* de ce papier, indiquera la présence d'*oxyde de carbone*.

3° Pendant que ces réactions se produisent, on pratiquera des insufflations répétées pendant 5 minutes. Si la poire est souple et peu volumineuse (50 cc), on arrive facilement à opérer 80 insufflations par minute ce qui correspond à un passage de plus de 3 litres d'air dans l'appareil. Faire une première lecture au bout de 5 minutes et répéter, éventuellement, les manœuvres.

Il est indiqué d'opérer à des hauteurs variables du sol et dans le périmètre du lieu de contagion à délimiter.

4° Lire ensuite les résultats en s'éclairant au moyen d'une lampe de poche. Les étiquettes explicatives collées sur la boîte à détection faciliteront le diagnostic du gaz ou des gaz en cause.

Barboteur A.

Le virage au *jaune* du bleu de bromophénol indiquera la présence d'*hydracides* dus à l'hydrolyse de certains corps agressifs tels que le *phosgène*, l'*ypérite*, la *lewisite*.

Flacon B.

1° Le virage au *rouge* du premier réactif (fluorescéine bromurée) indiquera la présence de *chlore* ou de *brome*.

2° Le virage au *brun* du second papier réactif (de Harisson) indiquera la présence de corps du groupe *phosgène, palite et surpalite*.

3° Le virage au *rouge* du troisième papier réactif indiquera la présence d'*acide cyanhydrique*.

Barboteur C.

a) L'apparition d'un *louche* ou d'un *précipité* dans la solution d'iodure cuivreux ou de chlorure d'or, fait penser à la présence d'*ypérite* ; se rappeler cependant les causes d'erreur indiquées plus haut.

b) La *décoloration* de la solution iodurée révélera l'existence de *lewisite*.

6° L'appareil ayant servi sera envoyé au laboratoire pour la vérification des constats, la recherche éventuelle des arsines dans la cartouche D et le remontage de l'appareil.

Modèle 1 B.

Celui-ci se distingue du modèle 1 A par les caractères suivants :

1) Le barboteur C est remplacé par un barboteur spécial de 7 cm. de haut comportant de bas en haut : a) une extrémité effilée destinée à contenir le réactif ; b) une partie évasée de 2,3 cm. de diamètre ; c) une colonne cylindrique de 1,3 cm. de diamètre, pourvue de deux séries, l'une oblique, l'autre horizontale de pointes de Vigoureux et, dans sa partie supérieure (col), la tubulure efférente ; d) une extrémité évasée.

De tels barboteurs peuvent être impunément mis en série.

La tubulure afférente se termine en arrosoir dans l'extrémité effilée du barboteur.

2) La cartouche D est remplacée par un deuxième barboteur.

L'insufflation au moyen de la poire ne faisant passer que 3 litres à la minute, il est évident que la concentration en arsines devrait être assez élevée pour permettre l'utilisation de l'appareil pour l'adsorption des arsines. Il nous a paru utile, pour cette raison, de réserver la détection des arsines après prélèvement pour l'appareil de contrôle d'alarme et nous rappellerons que la détection de la lewisite se fait aisément par les moyens physiologiques.

Le premier flacon contient le réactif au chlorure d'or, tandis que le second peut recevoir, par exemple, le réactif à l'acide sélé-

nieux ou au monosulfure de Na ou H^2S acétonique, ou le réactif de Dragendorff ou tout autre réactif.

Au cas où il y a incompatibilité entre le réactif au chlorure d'or et celui contenu dans le second barboteur, il convient de placer, sur le tube de caoutchouc reliant l'un à l'autre les deux barboteurs, une pince obturatrice qui sera ouverte au moment de l'emploi.

2° APPAREIL DE DETECTION DE CONTROLE D'ALARME

Modèle 2 A

Cet appareil est destiné à la détection d'alarme par des chimistes ou au contrôle d'alarme, tout en étant construit sur les mêmes principes que le premier, dont il se distingue essentiellement par un plus grand nombre de flacons réactifs et de barboteurs. Il s'agit d'un coffret en bois solide et à plancher épaissi présentant 46 cm. de long sur 23 cm. de profondeur et 16 cm. de haut.

Une cloison sagittale subdivise l'intérieur du coffret en deux chambres dont l'une contient l'appareillage réactif interne, tandis que l'autre comporte une série de compartiments destinés à recevoir des sachets de talc soudané (saupoudrage des surfaces ypéritées), des tampons détecteurs et l'appareillage nécessaire pour la recherche de l'ypérite sur les objets contaminés, ainsi que l'appareillage pour la détection des arsines.

La glissière en bois, qui donne accès à cette dernière chambre, porte 12 tubes réactifs extérieurs en verre coloré, encastrés dans des cadres courants de bois de hêtre, le tout étant inclus dans un couvercle amovible faisant boîte supplémentaire.

Les cadres sont pourvus également d'orifices libres dans lesquels on fixera, au moment de l'emploi, les bouchons munis de papiers réactifs imprégnés de solution réactive.

Les réactions extemporanées devant ainsi être étudiées sont : 1° la réaction de Schoenbein (H^2CN) ; 2° la réaction au chlorure de Pd (CO , ypérite) ; 3° la réaction au iodoplatinate de Na (ypérite) ; 4° la réaction au chlorure d'or (réducteurs).

La glissière en bois qui donne accès à la chambre contenant l'appareillage réactif interne, est pourvue de trois orifices protégés par des tiges de fer, dont le premier se trouve en face de la zone réactive du barboteur A, le second en face des flacons réactifs B et C, tandis que le troisième se trouve en face des extrémités réactives des barboteurs D à M.

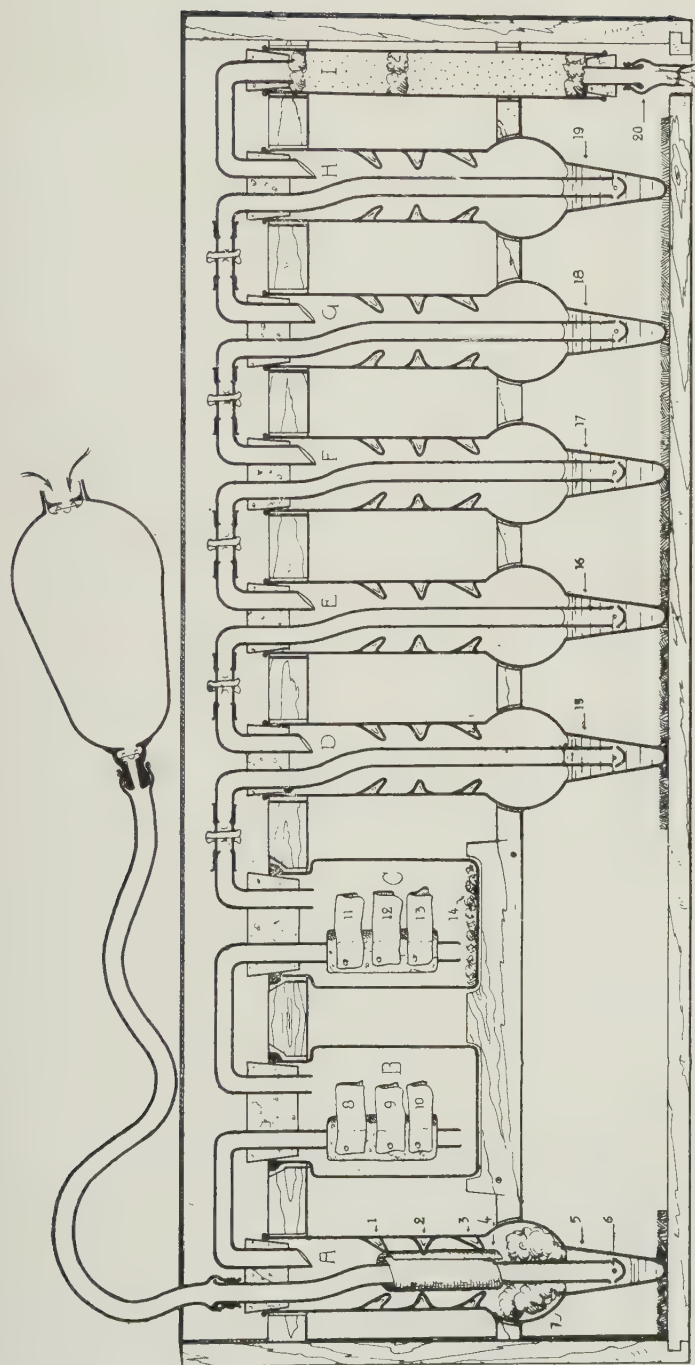


FIGURE 4. — MODÈLE N° 2 A

A. Barboteur acidimétrique : 1. chicanes supérieures ; 2. chicanes moyennes ; 3. chicanes inférieures ; 4. partie évacuée du barboteur ; 5. partie effilée, contenant le réactif ; 6. pomme d'arrosoir à barbotage ; 7. coton réactif.

Remarques : 1° L'appareil actuel contient un 7^{me} barboteur ; 2° Dans les barboteurs, une chicane supplémentaire se trouve placée sous l'extrémité du tube effluent.

B et C. Flacons à papiers réactifs.

D à H. Barboteurs.

I. Cartouche à prélèvement.

20. Tube effluent adaptable à un dispositif aspirateur.

(Dessin Dujardin-Weber)

La lecture des réactions se fait ainsi, le coffret restant fermé, et elle est facilitée par la présence de fonds blancs et de papiers de référence portés sur la glissière.

Toutes les parties constitutives de l'appareillage interne sont enchâssées dans des cadres de bois de hêtre faciles à démonter.

Elles sont représentées par deux flacons à papiers réactifs et sept barboteurs dont la constitution empêche totalement le passage des solutions réactives d'un barboteur à l'autre. Chaque barboteur présente, en effet, de bas en haut : 1) une extrémité effilée, contenant la solution réactive ; 2) une zone renflée en boule ; 3) une tubulure munie de trois séries de chicanes. En outre, une chicane large se place immédiatement sous l'extrémité taillée en biseau, du tube efférent. L'extrémité du tube afférent est pourvue de quatre petits orifices.

Les barboteurs sont reliés l'un à l'autre par des tubes de caoutchouc pouvant être oblitérés par des clans.

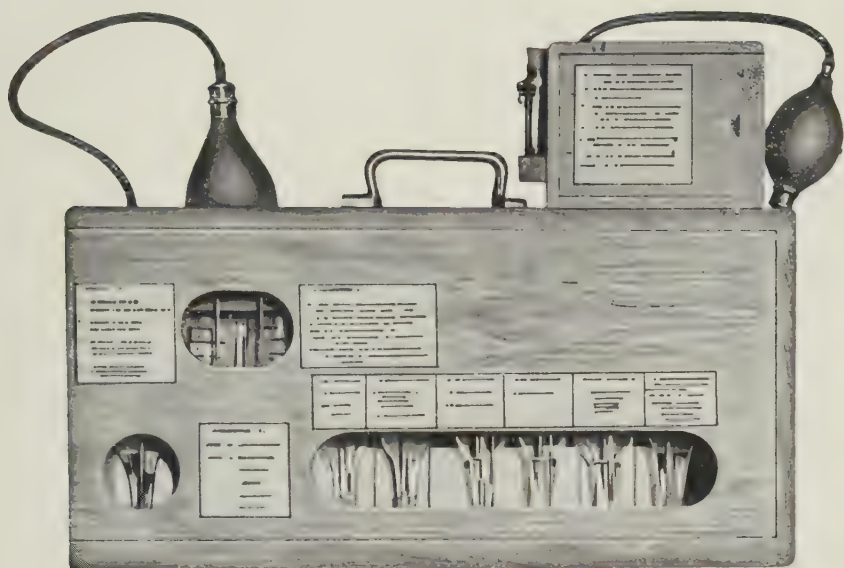
Le barboteur A contient du coton imprégné de bleu de bromophénol.

Le flacon réactif B contient, horizontalement fixés sur un bouchon de liège, trois papiers réactifs (papier à la fluorescéine bromurée, papier de Schiff, papier de Harisson), (un quatrième papier peut être facilement placé), tandis que le fond contient, sur une rondelle de papier filtre, plusieurs épaisseurs de gaze saupoudrée de talc soudané (ypérite, chloropicrine).

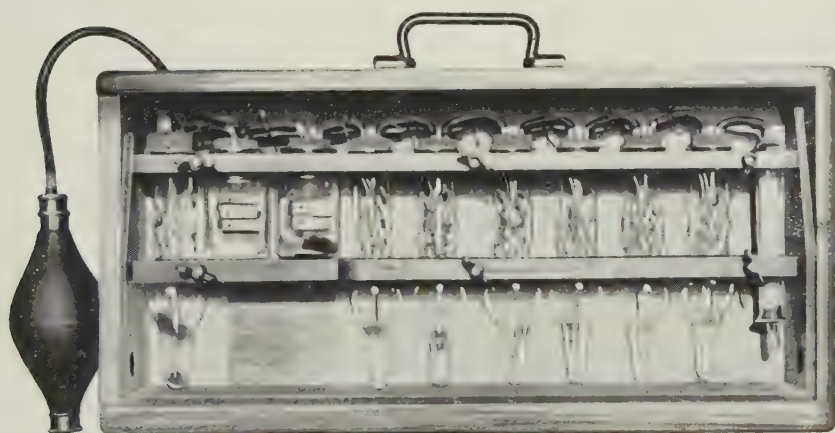
Le flacon réactif C contient, à son tour, trois papiers réactifs (papier à l'iodomercurate de K pour As H° et PH° , papier à l'acétate de Pb pour l'élimination de SH^2 , papier de Grignard) et contient, sur son fond, du coton imprégné de rouge de méthyle (hydrides).

Le barboteur D contient une solution à 1 pour mille de chlorure d'or pour la réaction d'Obermiller, le barboteur E une solution de thiophénol alcoolique (chloropicrine), le barboteur F le réactif de Dragendorff, le barboteur G le réactif de Kling et Schmutz (phosgène, surpalite), le barboteur H le réactif de Yablich ou réactif à l'acide sélénieux ou le réactif au monosulfure de Na, le barboteur I le réactif à H^2S (acétonique) ou le réactif au nitrate mercurieux (arsines aliphatiques).

Nous ajouterons qu'il se prête aussi bien à l'insufflation qu'à l'aspiration. La poire à insufflation utilisée permet de faire passer environ quatre litres d'air à la minute.



Appareil de détection n° 2 A, comparé au modèle n° 1 A



Intérieur du modèle n° 2 A

FIGURE 5

(Photos Devars)

On peut recommander une première lecture au bout de cinq minutes, et une seconde lecture au bout de dix minutes.

La seconde chambre de l'appareil contient :

1° L'outillage nécessaire à la recherche de l'ypérite sur les objets souillés par le procédé de Istin et Picot (voir plus haut) ;

2° Des tampons détecteurs de Bruère ;

3° Des sachets de talc soudané pour la mise en évidence de l'ypérite (et de la chloropicrine) sur le sol ;

4° L'outillage nécessaire à la détection des arsines par production de As H^3 suivant le procédé de Istin et Irunberry.

Modèle 2 B

Plus perfectionné, ce modèle se distingue du précédent par les caractères suivants :

1) Sur la paroi supérieure ont été groupés les accessoires suivants :

a) Un distributeur tubulé à voie afférente unique et à trois voies efférentes munies de robinets.

Le premier robinet conduit à l'appareillage interne constitué comme dans le modèle 2 A, d'un barboteur pour la détection des hydracides, de deux flacons à papiers réactifs et de six barboteurs (type Mosinger) mis en série.

Le second robinet conduit à une cartouche à prélèvement pour filtres à arsines, formé d'un tube de 24 mm de diamètre en verre épais (2 mm), dans lequel s'engagent deux tubes en caoutchouc épais (3 mm), dont les extrémités soutiennent le papier filtre à arsines (système Péronnet, de taille volumineuse).

Le troisième tube efférent conduit dans un appareil en verre épais (moins coûteux, de fabrication plus facile et moins altérable que le même appareil en métal) à cinq tubulures efférentes pour l'étude des réactions sur gel de silice. Sur le milieu de ces tubes s'insèrent de petites cheminées qui permettent, au moment de l'étude, l'introduction d'une goutte de réactif.

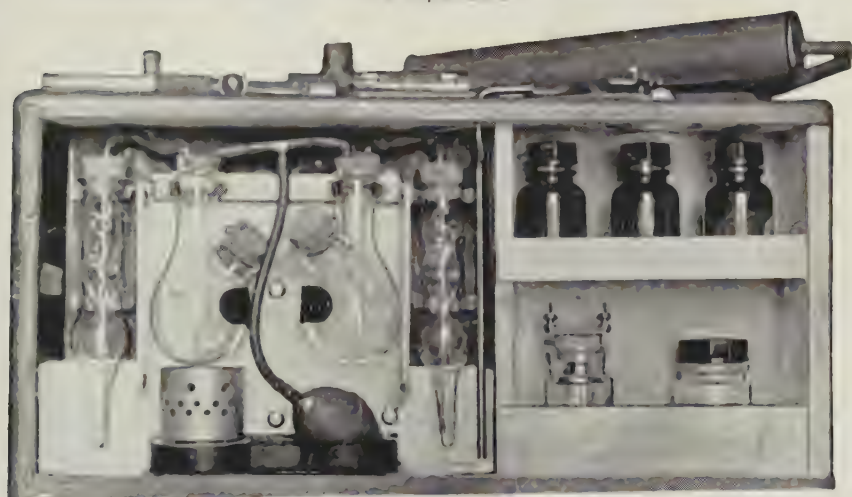
2) La chambre postérieure de l'appareil contient :

1° L'outillage tout prêt pour l'étude de deux prélèvements d'ypérite sur le terrain. Cet outillage comprend :

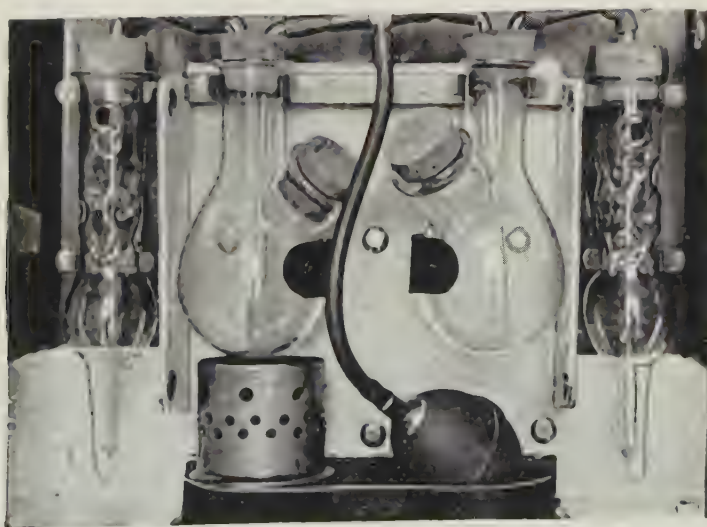
a) Un flacon globuleux pourvu d'une tubulure épaisse par laquelle peut être introduit le prélèvement ;



Vue supérieure



Chambre postérieure



Appareil pour l'étude des prélèvements (ypérite)

FIGURE 6. — MODÈLE N° 2 B

b) Une lampe à alcool pour le chauffage de ce flacon ;

c) Un barboteur (type personnel) contenant le réactif (chlorure d'or à 1 pour 1000 pour l'ypérite).

Les deux flacons destinés à recevoir le prélèvement sont séparés des barboteurs par une cloison d'amiante, la réaction au chlorure étant empêchée par la chaleur.

2) L'outillage nécessaire à la détection des arsines par le procédé de Istin et Irunberry. Il comporte : un flacon contenant de la soude caustique, un flacon contenant de l'acide sulfurique et un flacon réactif dont le bouchon comporte un tube métallique supportant deux lames de cuivre entre lesquelles se place le papier réactif ou bichlorure de mercure pour la détection de As H^3 .

3) Des tampons détecteurs et des sachets de talc soudané pour la mise en évidence de l'ypérite sur le sol.

L'insufflation de l'atmosphère toxique est obtenue dans le modèle 2 B, au moyen d'une pompe d'un demi-litre.

MODE D'EMPLOI.

Nous proposons le mode d'emploi suivant (M. Mosinger) :

1) Au moment d'arriver sur le terrain ou auparavant, le détecteur humecte les papiers réactifs devant être préparés extemporanément et place les bouchons sur lesquels se trouvent fixés les papiers, dans les orifices ménagés à cet effet.

2) Il pratique ensuite l'insufflation de l'appareillage interne pendant 4 à 5 minutes au moyen de la pompe.

3) Il fait ensuite la lecture des résultats obtenus dans l'appareillage interne et celle des résultats obtenus au moyen des papiers réactifs préparés extemporanément.

4) Dans le quatrième temps, il pratique la détection des arsines et l'étude des prélèvements d'ypérite. Pour cela, il fait passer l'atmosphère toxique par la cartouche à prélèvement des arsines en pompant pendant 3 à 4 minutes, à moins qu'un prélèvement huileux suspect (ypérite ?) n'ait été relevé. Dans ce cas, l'on cherchera tout d'abord à mettre en évidence l'ypérite par le talc soudané (et les tampons détecteurs) et l'appareillage au chlorure d'or, avant de procéder à la recherche des arsines. Nous rappellerons que la mise en évidence des arsines et celle de l'ypérite en prélèvement, peut être obtenue, par les procédés utilisés, en quelques minutes.

5) Le cinquième temps est consacré à l'étude des réactions sur les tubes au gel de silice.

3) APPAREILLAGE DE LABORATOIRE

L'installation du Laboratoire de Médecine Légale, et qui s'adapte à une chambre à gaz expérimentale, a été réalisée dans le but d'étudier avec la plus grande facilité et le maximum de rapidité le plus grand nombre de réactions possibles. Nous avons fait construire un meuble en bois de 75 cm. de haut et de 2 m. 5 de long, en forme d'escalier, les flacons réactifs, adsorbants et fil-trants étant tous fixés sur le meuble au moyen de serre-pinces, dont il est aisé de les extraire.

Au sortir de la chambre expérimentale, le courant gazeux est subdivisé, par un tube en verre à deux branches terminales munies de robinets, en deux courants secondaires pour chacun des deux côtés symétriques de l'appareillage.

Sur le haut de la partie initiale du meuble et de chaque côté, on a fixé un tableau de distribution en verre à 7 tubulures efférentes munies de robinets. L'on dispose ainsi de 14 voies permettant de nombreuses combinaisons de réactifs et d'adsorbants pour l'étude qualitative et quantitative de l'atmosphère de la chambre expérimentale.

C'est ainsi que nous avons disposé les séries suivantes : 1° deux séries de deux barboteurs (notre modèle) ; 2° deux séries de trois barboteurs ; 3° deux séries de quatre barboteurs ; 4° une série de deux flacons à papiers réactifs avec deux barboteurs ; 5° un ensemble réactif constitué de deux flacons à papiers réactifs, d'une cartouche adsorbante pour arsines (à papier filtre) et de deux barboteurs ; 6° un filtre à arsines ; 7° trois batteries adsorbantes pour l'analyse quantitative de l'atmosphère de la chambre expérimentale ; 8° un appareil spécial pour l'étude des réactions sur gel de silice.

Grâce à cette disposition de notre appareillage, on est à même d'entreprendre simultanément des recherches d'ordre chimique pure (analyse qualitative et quantitative des corps gazeux toxiques) et d'ordre chimico-biologique (étude du métabolisme respiratoire des animaux soumis à des atmosphères expérimentales variables toxiques, suroxygénées, etc., à des pressions variables, à des éclairages variables, etc.). Par ailleurs, cet appareillage peut servir avantageusement à l'éducation du personnel de la Défense Passive.

CONCLUSIONS

L'on peut distinguer trois types d'appareils de détection chimique :

1° Les appareils destinés aux détecteurs-flaireurs et qui permettent de compléter la détection physiologique par des réactions chimiques essentielles (appareils d'alarme).

2° Les appareils destinés à des pharmaciens chimistes et qui doivent permettre une détection d'ensemble des gaz de combat. La majeure partie de ces appareils doit être constamment prête à l'usage.

Par ailleurs, ces appareils doivent pouvoir permettre la détection, sur le terrain, des arsines et des prélèvements, en un minimum de temps.

3° Les appareillages de laboratoire.

LU ET APPROUVÉ :
Le Président de Thèse,
M. MOSINGER

VU ET APPROUVÉ :
Le Doyen,
LUCIEN CORNIL

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Aix, le 30 Mai 1940
Le Recteur, GAU

Table des Matières

INTRODUCTION	9
--------------------	---

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS SUR LES APPAREILS DE DÉTECTION CHIMIQUE DES GAZ DE COMBAT	11
1° <i>Classification</i>	11
2° <i>Qualités requises des appareils à détection d'alarme et de contrôle d'alarme</i>	13

CHAPITRE II

APPAREILS DE DÉTECTION DU LABORATOIRE DE MÉDECINE LÉGALE	15
1° <i>Appareils d'alarme</i>	15
2° <i>Appareils de détection de contrôle d'alarme</i>	26
3° <i>Appareillage de laboratoire</i>	33
CONCLUSIONS	34

SERMENT

En présence des Maîtres de cette Ecole, de mes chers condisciples et devant l'effigie d'Hippocrate, je promets et je jure, au nom de l'Etre suprême, d'être fidèle aux lois de l'honneur et de la probité dans l'exercice de la Médecine. Je donnerai mes soins gratuits à l'indigent, et n'exigerai jamais un salaire au-dessus de mon travail. Admis dans l'intérieur des maisons, mes yeux ne verront pas ce qui s'y passe ; ma langue taira les secrets qui me seront confiés, et mon état ne servira pas à corrompre les mœurs ni à favoriser le crime. Respectueux et reconnaissant envers mes Maîtres, je rendrai à leurs enfants l'instruction que j'ai reçue de leurs pères.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses ! Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque !
